

1/5/1 Links

Derwent WPIX

(c) 2006 The Thomson Corp. All rights reserved.

001215410

WPI Acc No: 1974-89316V/**197452**

**Polyamide melt gelation prevention - using  
o-phenylenediamines and alkali-metal cpds as stabilisers**

Patent Assignee: TOYOBO KK (TOYM )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 49053945	A	19740525			197452	B
JP 76025066	B	19760728			197634	

Priority Applications (No Type Date): JP 7297561 A 19720927

Abstract (Basic): JP 49053945 A

Molten polyamides contg. phosphinate, phosphonite, phosphonate, and/or phosphite ester(s), free acid, and/or salt(s). 100-500 mole% (based on the P cpds.) alkali metal cpd.(s), and 0.01-2 wt. % (based on polyamide) o-phenylene-diamine (I) and/or its deriv. were resistant to

gelation during melt-spinning. In an example, a mixt. of 500 g m-xylylenediammonium adipate, 1000 g water, 0.45% (based on polyamide)

(I), 200 ppm (based on P and polyamide) phenyl-phosphinic acid and 200 mole% (based on P) NaOH was poly-condensed at 260 degrees/100 mm to give poly(m-xylyleneadipamide) with relative viscosity 2.22 (25 degrees, 1 g/dl in 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and gelation time in 270 degrees steam 105 hr., compared with 2.27 and 35, resp., for a similar polyamide prep'd. without NaOH.

Title Terms: POLYAMIDE; MELT; GEL; PREVENT; ALKALI; METAL; COMPOUND; STABILISED

Derwent Class: A23; E11; E14; F01

International Patent Class (Additional): C08K-003/32; C08K-005/51; C08L-077/06

File Segment: CPI

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

正

特許公報

特許願 (4)

(5,000円)

昭和 47 年 9 月 26 日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

ポリアミド溶融物のゲル化防止方法

2. 発明者

住所 シガケンオフ・シボンカム・タチウ

滋賀県大津市本堅田町 1800番地の 1

氏名 吉川 薫 (ほか 8 名)

3. 特許出願人

郵便番号 532-0010

住所 大阪市北区堂島浜通 2 丁目 8 番地

名称 (316) 東洋紡績株式会社

代表者 河崎 邦夫

4. 添付書類の目録

(1) 明細書	1 通
(2) 図面	1 通
(3) 特許請求範囲	1 通

府内整理番号

6970 4A  
6660 4A  
7133 45  
6358 47

52 日本分類

Z6(1)D4/1  
Z5(1)A232.4Z  
Z6(5)E1/Z  
4Z D1/1

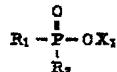
明細書

1. 発明の名称

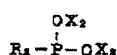
ポリアミド溶融物のゲル化防止方法

2. 特許請求の範囲

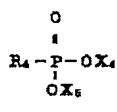
ポリアミドに、(A)一般式



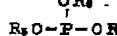
(1)



(2)



(3)



(4)

(ただし、R<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、X<sub>1</sub>～X<sub>5</sub>はR<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>の各基またはアルカリ金属、あるいは各式中のX<sub>1</sub>～X<sub>5</sub>とR<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>のうちそれぞれ2個は互いに連結して環構造を形成してもよい)で示されるホスファイン酸化合物(1)、重ホスホン酸化

合物(2)、ホスホン酸化合物(3)、重リン酸化合物(4)から選ばれた2種以上のリン化合物を上記ポリアミドに対してリンとして50～1000重量ppmと(B)一般式

Z-OR<sub>8</sub>

(5)

(ただし、Zはアルカリ金属、R<sub>8</sub>は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、または-OZ'、Z'は水素、アルカリ金属)のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量にして上記リン化合物(A)の1～5倍モルと(B)O-フェニレンジアミンおよび/またはその誘導体をポリアミドに対して0.01～2重量%と配合することを特徴とするポリアミド溶融物のゲル化防止方法。

発明の詳細な説明

本発明はポリアミド溶融物のゲル化を防止する方法に関するものであり、さらに詳しくはポリアミド、特にジアミン-ジカルボン酸型の溶融状態においてゲル化しやすいポリアミドに該当するリン化合物、アルカリ化合物

およびローフエニレンジアミンおよび／またはこれらの誘導体を添加して熱劣化によるゲル化を防止する方法に関するものである。

一般にポリアミド、特にジアミン-ジカルボン酸型ポリアミド、たとえばポリヘキサメチレンジパミド、ポリキシリレンジパミド等は溶融状態における熱安定性が悪く、たとえ酸素の存在しない系においても長時間高温に保つておくと三次元化した網状構造のゲル化物を生じ、これが少しでも正常ポリマーに混入していると、工業生産の際、重合、纺糸、延伸あるいは成型時の安定操業を阻害することが知られている。それゆえ、これまでポリアミドの融点以下の温度で酸素の存在する系における熱酸化防止方法はかなり多く提案されている。ところがこれらの防止方法では、ポリアミドの融点以上の温度で、かつ酸素の存在しない系での熱劣化によるゲル化を防止することはほとんど不可能である。

一方、酸素の存在しない系で溶融ポリアミ

ドの熱劣化によるゲル化を防止する添加剤としては、ビロ亜磷酸塩（特公昭45-11536）、有機ホスフイン酸のアミド化合物（特公昭45-35867）、亜リン酸のモノもしくはジエステルのマグネシウム塩（特公昭45-12986）、亜リン酸およびオルトリリン酸のモノもしくはジエステルのバリウム塩（特公昭46-58551）、オルトリリン酸のモノもしくはジエステルの銅塩（特公昭46-86352）などが知られている。これらの添加剤の効果を本発明の実施例に用いるゲル化判定法に従つて判定すると、ポリマーの粘度を増加させるもの、発泡の激しいもの、あるいはポリマーとの相溶性の悪いものなどがあり、またゲル化防止能としては、無添加のものに比べてほとんど差が認められないか、たとえ認められてもゲル化時間が1.2～1.8倍延長する程度であり、このよう粗度では工業生産におけるゲル化の抑制に十分な効果を得ることはできない。

本発明者らはゲル化しやすい溶融ポリアミ

ドのゲル化防止方法について鋭意検討した結果、ポリアミドに、(A)一般式



(ただし、R<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、X<sub>1</sub>～X<sub>5</sub>はR<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>の各基またはアルカリ金属、あるいは各式のX<sub>1</sub>～X<sub>5</sub>とR<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>のうちそれぞれ1個は互いに連結して環構造を形成してもよい)で示されるホスフイン酸化合物(1)、亜ホスホン酸化合物(2)、ホスホン酸化合物(3)、亜リン酸化合物(4)から選ばれた1種以上のリン化合物を上記ポリアミドに対してリンとして50～1000重量ppmと(B)一般式



(6)

(ただし、Zはアルカリ金属、R<sub>8</sub>は水素アルキル基、アリール基、シクロアルキル基または式-Z-OZ'中Z'は水素またはアルカリ金属)のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量にして上記リン化合物(A)の1～5倍モルと(B)ローフエニレンジアミンおよび／またはその誘導体をポリアミドに対して0.01～2重量%と配合すると溶融ポリアミドのゲル化が著しく抑制され、脱溶融重合、纺糸または成形などの操作安定性が非常に向上することを見出した。

本発明者らは先にかかるリン化合物とアルカリ金属化合物を組合わせた安定剤をポリアミドに添加することにより著しいゲル化防止作用を得ることを見出したが、本発明ではこれにさらにローフエニレンジアミンおよび／またはその誘導体を添加することによって、いつそう大きなゲル化防止効果を得ることに成功したものである。

一般にポリアミドのゲル化は主として溶融重合体のアミノ末端基同士が反応して、その結果脱アンモニアを起して2級アミンを生じ、これが重合体間の架橋点となつて網状化することにより生成すると考えられており、本発明者らも2級化したアミンの存在を分析により認めた。従つて、ポリアミドのゲル化を抑制するためにはできる限りアミノ末端基を少なくすればよいはずである。このような対策としてはモノまたはジカルボン酸を用いてアミノ末端基を封鎖し、ゲル化を抑制する方法も考えられたが、このようにして作成したポリアミド繊維は、アミノ末端基が少ないゆえに酸性染料による染色性が非常に悪くなり好ましくない。

ところがローフエニレンジアミンおよび/またはその誘導体を更に添加した本発明のポリアミドはアミノ末端基が増加し、酸性染料に対してきわめて染まり易くなり、加えてアミノ末端基が多いにもかかわらず、溶融状態

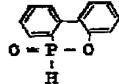
における重合体のゲル化を抑制する作用を有する。特に該ポリアミドの重縮合最終工程を減圧下で完了する場合に使用すれば特に顕著な効果を發揮することが認められた。

本発明で使用するローフエニレンジアミン誘導体としては、ヨーメチル-ローフエニレンジアミン、ヨーメチル-ローフエニレンジアミン、ヨーメチル-ローフエニレンジアミン、H,N-ジメチル-ローフエニレンジアミン、ヨーフエニル-ローフエニレンジアミンまたは高溫時に分解して上記物質を生成するものが挙げられる。

ローフエニレンジアミンおよび/またはその誘導体は重合体に対して0.01~2重量%添加する必要があり、特に好ましい量としては0.1~1.0重量%である。0.01%未満ではゲル化防止に充分な効果を果し得ず、2重量%を超えると紡糸操作性が不安定になる。

本発明で使用することのできるリン化合物の一例を示すと、ホスフィン酸化合物および

亜ホスホン酸化合物としてフェニル亜ホスホン酸、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、アエニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチル、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸エチル、式



または の化合物およびこれらの加

水分解物、ならびに上記ホスフィン酸化合物などがある。またホスホン酸化合物および亜リン酸化合物の例としてフェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウム、亜リン酸、亜リ

ン酸水素(1)ナトリウム、亜リン酸水素(2)ナトリウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ビロ亜リン酸などがある。

またアルカリ化合物としては、たとえば水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、炭酸ナトリウムなどがあげられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

本発明で使用するリン化合物の添加量はリンとして0.重量 ppm未満であるとゲル化防止の効果は乏しく、また1000重量 ppmを超えてゲル化防止効果に限界があり、かつ不経済である。本発明において特に好適なリン化合物の添加量はポリアミドに対し、リンとして100~500重量 ppmである。またあわせて添加すべき全アルカリまたはその金属塩の量は添加したリン化合物の3~4倍モルが好適である。全アルカリ量がリンの量に対し

て導モル未満になると粘度が高くなるが、ゲル化が促進し、反対に 0.5 倍モルを超えると粘度が充分に上らず、かつ特に減圧系ではゲル化が促進され不経済である。

本発明で使用する前述の(A)、(B)、(C) 3 種の添加剤のほかに、脱脂剤、粘度安定剤、耐光剤および／あるいは耐熱剤などを併用することも可能である。

本発明で適用されるポリアミドとしては、たとえばポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンセバカミド、ポリキシリレン・アジパミド、ポリキシリレンセバカミド、ポリヘキサメチレンイソフタラミド、ポリバタキシリレンドデカミド、ポリシクロヘキサンビスマチレンドデカミドなどのジアミン-ジカルボン酸の複合型ポリアミドおよびそれらを構成するモノマー、ナイロン塩を用いた共重合体および／またはブレンド体が含まれる。

本発明に使用するリン化合物、アルカリ化合

物および前記(B)の 0-フエニレンジアミン系化合物をポリアミドに配合するには、ポリアミドの重合前、重合中に添加するかあるいは該重合体に溶解混ぜするかもしくは該重合体を含む溶液に添加混合してもよい。またリン化合物、アルカリ化合物、フエニレンジアミン系化合物を異なつた工程で別々に添加してもよい。添加の有無および添加の時期によつてそれぞれ得られた重合体の分子量の差は無視できる程度である。

本発明の重合法による時は結果の操作性が良好で、織維のふし歯も少なく、酸性染料による染色性がすぐれている。

次に本発明の実施例を示すが、実施例において記載している溶液粘度とは、重合体 1 g を 0.6% 酢酸 100 ml に溶解したのち 25°C の恒温中にてオストワルド型粘度計を使用して測定した粘度の値と 0.6% 酢酸のみの場合の粘度の値の比で表わした相対粘度の値であり、ゲル化時間とはポリマーを所定温度の一室ス

チーム圧気流下で加熱し、98~100% 缶酸に不溶の重合体が生じはじめるまでの加熱時間（時間）をいう。また 缶酸に不溶の重合体が生じたか否かの判定は次のようにして行つた。すなわち重合体を 10~80 メッシュに粉砕し、これを 0.1 g 取り、フタスコに入れ、これに 98~100% 缶酸 20 ml を加えて浸漬静置し、4 時間後把その溶解性を観察する。その結果、ゲル化していない重合体は前記時間で完全に溶解しているが、ゲル化した重合体では 4 時間後でも膨潤状態に止まり、均一な 缶酸溶液とはならない。そこでこの不溶性膨潤重合体の存在の有無でゲル化したか否かを判定評価した。

#### 実施例 1

メタキシリレンジアミンとアジピン酸との塩 500 g、蒸溜水 1000 g やび表 1 に示す各種添加剤をオートクレーブに仕込み、窒素置換後加熱して内圧が 10 kPa になるように水を滴去しながら加熱を継げ、内温が 260°C

になると 10 分間で内圧を 10 kPa から大気圧まで徐々に放圧し、さらに同温度、同圧力（常圧）で 1 時間持続して常圧重合した。また減圧重合する場合には、前記放圧によつて常圧到達後 30 分間を要して 200°C に被圧し、さちに同温度、同圧力で 30 分間持続した。このようにしてそれぞれ重合を完了した後、真空圧によつて重合体を押出し、これを冷却バスを渡し、更にチップカッターを使って小片に切断した。

このようにして得られた重合体の溶液粘度および 270°C で常圧チーム圧気流下におけるゲル化時間を測定した。その結果を表 1 に示す。表 1 より、ほぼ同じ溶液粘度の重合体であつても、0-フエニレンジアミン、リン化合物およびアルカリ化合物の 3 者を添加した試料は、ゲル化防止効果が非常に優れていることがわかる。

表1 各種重合剤とゲル化時間

試験番号	重合温度(℃)	リソウ(モル比)	アルカリ化合物 添加量(ppm)	(a2) アルカリ化合物 添加量(ppm)	重合条件		溶融粘度 (dl/g)
					減圧重合	常圧重合	
1	なし	—	なし	—	なし	—	2.23 16
2	なし	—	フエニル酢酸ナトリウム	200	なし	0	2.25 16
3	なし	—	水酸化ナトリウム	2	—	2.25 38	
4	—	水酸化ナトリウム	—	—	—	2.24 37	
5	—	フエニル酢酸ナトリウム	—	—	—	2.25 38	
6	—	アクリル酸	—	—	—	—	
7	0-フェニレンジアミン	0.45	なし	—	なし	—	2.24 37
8	ロードリルジアミン	0.39	—	—	なし	—	2.25 15
9	2-エトキシジアミン	0.58	—	—	—	—	2.25
10	0-フェニレンジアミン	0.45	フエニル酢酸ナトリウム	200	水酸化ナトリウム	2	—
11	ジ-4-アミノ-2-フェニル ジアミン	0.61	—	—	—	—	2.25 85
12	2-エトキシジアミン	0.32	—	—	—	—	2.22 43

試験番号	重合温度(℃)	リソウ(モル比)	アルカリ化合物 添加量(ppm)	(a2) アルカリ化合物 添加量(ppm)	重合条件		溶融粘度 (dl/g)
					減圧重合	常圧重合	
13	0-フェニレンジアミン	0.48	フエニル酢酸ナトリウム	200	水酸化ナトリウム	2	2.24 79
14	—	—	ナトリウムオキシド	—	—	2.25 88	
15	—	—	アクリル酸	—	—	—	
16	—	—	水酸化ナトリウム	—	—	1.41 123	
17	—	0.45	—	—	—	—	1.65 50
18	—	—	600	—	—	—	2.14 100
19	—	—	30	—	—	—	2.25 40
20	—	—	200	水酸化ナトリウム	0	—	2.27 55
21	—	—	水酸化ナトリウム	2	—	2.22 105	

(a1) 溶解液はすべてポリアミドに対する量である。

(a2) : リソウとしての重量20mg。

(a3) : 金アルカリ金属/リソウ(モル比) (a1)の倍を減圧で重合したときの溶融粘度(g/g)と比較。

(a4) : 常圧重合法による重合体は常圧スチーマー気流の加熱下で調定し、減圧重合体のそれは100mmHgスチーマー気流の加熱下で調定した。

## 実施例 2

ヘキサメチレンジアミンとアジビシ酸との塩500g、0-フェニレンジアミン1.04g、次亜リン酸ナトリウム(1水塩)0.30g、水酸化ナトリウム0.22gおよび蒸溜水500gをオートクレーブに投入し、実施例1と同様に275℃で減圧重合を行なつた。また比較のため、ゲル化防止剤を添加せずに常圧重合法により重合体を作成した。

このようにして得られた重合体の溶被粘度はそれぞれ2.68および2.70であり、ステーム気流下270℃のゲル化時間はそれぞれ6.8時間であつた。また該重合体を常法により溶融紡糸した繊維を酸性染料スミノールレベルルビノールSGP(住友化学社製)を用いてPH5.5で染色したところ、本発明の方法によつて得た重合体の繊維はE/S 5.8、対照例のそれは3.8となり、前者は後者に比してはるかに染色鮮明に染色できた。

## 実施例 3

ゲル化防止剤としてポリアミドに対し0-フェニレンジアミン0.45重量%、フエニル酢酸ナトリウムをリソウとして800重量ppmおよび水酸化ナトリウムを金アルカリ金属/リソウ化合物が2(モル比)になるよう添加し、ポリメタキシリレンアジパミドの重合を実施例1と同様に行なつた。また比較のためゲル化防止剤を添加していないものについて重合を行なつた。このようにして得られた重合体の溶被粘度はともに2.23であつた。これらの重合体を紡糸温度260℃、ノズル口径0.5mm、ノズル孔数20個、吐出量14.3g/h、捲取速度9.10m/hの条件にて溶融紡糸し、また延伸速度640m/h、延伸倍率3.1倍の条件で熱延伸して604/202のブライタ系の製造を行なつた。

ゲル化防止剤の入っていない重合体は約2日間連続して紡糸するとノズル部での系切れが多発し、ノズル背圧を急上昇して紡糸不能

となるため、ノズル交換や紡糸横内の掃除を行なわねばならなかつた。一方ゲル化防止剤入り重合体は紡糸延伸性がきわめて良好で、約10日間連続紡糸しても、なおノズル部での糸切れがほとんど起らず、ノズル背圧の上昇も殆んど示さなかつた。また延伸糸100万米あたりのよし歯検査をスリット法により行なつた結果、表2のとおりであつた。

表2 延伸糸100万・当たりよし歯

紡糸時間 (時間)	12	182
ゲル化 防止剤	あり	なし
	3	2
	—	5

## 5. 前記以外の発明者

シダケンオク シセイカク タヂロウ  
住所 滋賀県大津市本堅田町1300番地の1  
氏名 モトチヤ秋  
功業  
シダケンオク シセイカク タヂロウ  
住所 滋賀県大津市本堅田町1300番地の1  
氏名 エイ井比古  
功業  
シダケンオク シセイカク タヂロウ  
住所 滋賀県大津市本堅田町1300番地の1  
氏名 モトタツ元

特許出願人 東洋紡織株式会社

(自発) 手続補正書

昭和48年3月10日

特許庁長官 三宅幸夫 謹

## 1. 事件の表示

昭和47年特許願第97561号

## 2. 発明の名称

ポリアミド溶融物のゲル化防止方法

## 3. 補正をするもの

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜通2丁目6番地

(318) 東洋紡織株式会社

代表者 河崎邦夫

## 4. 補正の対象

明細書

## 5. 補正の内容

- (1) 2頁5行「(s)」を削除する。
- (2) 6頁1行「(s)」を削除する。